



第 号
(2000)特許願

第 号

昭和47年4月13日

特許長官殿

1.発明の名称

有機リン酸エステルの製造法

2.発明者

住所 東京都中野区南台4-25-4

氏名 今村健之助

外2名

3.特許出願人

住所 東京都江東区亀戸9丁目15番1号

名称 日本化學工業株式会社

代表者 棚橋幹一

4.代理人

住所 〒105 東京都港区西新橋1丁目2番9号

三井物産館内 電話(591)0261番

(2400)氏名

金井知義男 外審名

47.4.13

出願第二部

日本(昭)

47 036419

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 48 103567

⑬公開日 昭48(1973)12.25

⑫特願昭 47 36419

⑭出願日 昭47(1972)4.13

審査請求 未請求 (全6頁)

序内整理番号

⑮日本分類

7192 44 16 E33

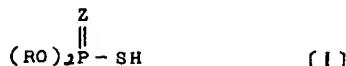
6512 4A 13 G1

明細書

1.発明の名称 有機リン酸エステルの製造法

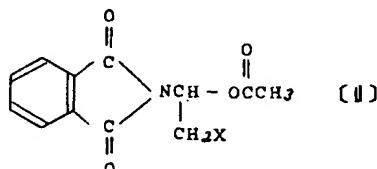
2.特許請求の範囲

一般式：



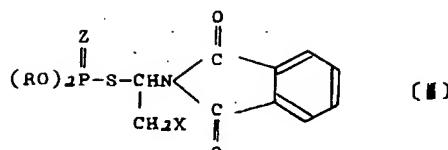
[式中、Rは炭素数1～3個のアルキル基、Zは硫素原子または硫黄原子を表わす]で表わされる、O-O-ジアルキルチオリン酸または、ジチオリンと、

一般式：



[式中、Xは塩素原子、または臭素原子を表わす]で表わされ。N-(1-アセトオキシ-2-ヘロエチル)フタルイミドを触媒の存在下で反応させることを特徴とする。

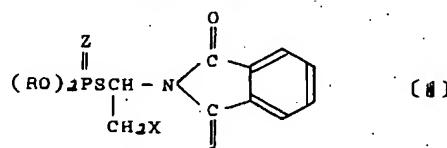
一般式：



[式中、R、Z、およびXは上記と同じ意義を有する]で表わされる有機りん酸エステルの製造法。

3.発明の詳細な説明

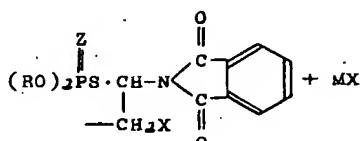
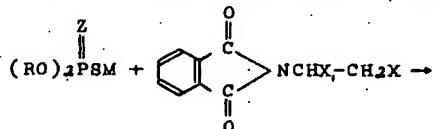
本発明は有機りん酸エ斯特ルの製造法に関するものである。更に詳しく説けば一般式：



[式中、Rは炭素数1～3個のアルキル基、Zは硫素原子、または硫黄原子、Xは塩素原子または臭素原子を表わす]で表わされる有機りん酸エ斯特ル、特にO-O-ジアルキル-S-(2-ヘロ-1-フタルイミドエチル)ホスホロチオエート

および 0,0-ジアルキル-8-(ユーハロ-1-フタリイミドエチル)ホスホロジチオエートの製造法に関する。

従来、この有機りん酸エステルは、殺虫効果の優れたものとして知られており、0,0-ジアルキルチオりん酸塩、または0,0-ジアルキルジチオりん酸塩とN-(1,2-ジハロエチル)フタリイミドとを反応させて製造されているものである。この反応式は次の通りである。



[式中、Rはアルキル基、Zは塩素原子または溴原子、Mはアルカリ金属、アンモニウム、アミ

有機りん酸エステルの収率は極めて低いもので、これを工業的に製造することは容易なことではない。

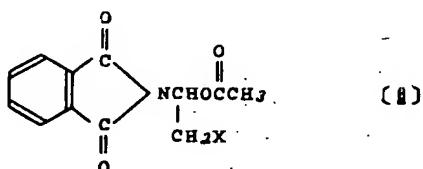
本発明者等は前記有機りん酸エステルの製造法について検討したところ前記の反応式による反応に、よらない、下記に示す新規な反応を見出し、本発明を完成して以上の欠点を克服した。

即ち、本発明は、一般式：



[式中、Rは炭素数1～3個のアルキル基、Sは塩素原子または溴原子を表わす]で表わされる0,0-ジアルキルチオりん酸または0,0-ジアルキルジチオりん酸と、

一般式：

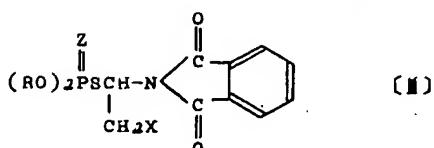


特開昭48-103567 (2)
ン、Xは塩素原子または溴原子を表わす】

この場合、出発原料であるN-(1,2-ジハロエチル)フタリイミドは通常N-ビニルフタリイミドをハロゲン化するか、またはN-(ユーハロエチル)フタリイミドをハロゲン化コハク酸イミドと反応させることにより得られるものであるが、前者においては、その収率は低いのみならずN-ビニルフタリイミドを入手することが工業的には極めて不利であり、一方後者においては収率は前者ほどでないとしても、この反応自体は有利な方法とはいえず、更にN-(ユーハロエチル)フタリイミドも前者と同様の理由等によつてN-(1,2-ジハロエチル)フタリイミドを工業的に得ることは困難なことであつた。

かようニ、この有機りん酸エステルを製造するに当りN-(1,2-ジハロエチル)フタリイミドを出発原料とする前記の反応式による方法では、幾多の隘路があつて、例えば、フタリイミド、または、無水フタリ酸からみた目的物たる

[式中、Xは塩素原子または溴原子を表わす]で表わされるN-(1-アセトオキシ-2-ハロエチル)フタリイミドを酸触媒の存在下で脱酢酸反応させることを特徴とする一般式：



[式中、R、ZおよびXは上記と同じ意義を有する]で表わされる有機りん酸エステルの製造法である。

本発明者等の実験によると、出発原料であるN-(1-アセトオキシ-2-ハロエチル)フタリイミドは、フタリイミドと1,2-ジハロエチルアセテートとの反応により容易に得られるものであつて、本発明に係る製造法は極めて工業的な方法とさうことが出来る。

本発明で使用するN-(1-アセトオキシ-2-ハロエチル)フタリイミドとしては、

N-(1-アセトオキシ-2-クロルエチル)フ

タールイミド

N-(1-アセトオキシユーブロモエチル)フタールイミド

等を挙げることが出来る。

一方、他の出发原料である0,0-ジアルキルチオりん酸または0,0-ジアルキルジチオりん酸は、2個までの炭素原子数を有するアルキル基をもつ前記の一般式(I)で表わされるものである。

次に本発明において反応を行うに当つては、酸触媒を使用することが必要であり、ここに酸触媒というのは、塩酸、硫酸、りん酸などのプロトン酸、塩化亜鉛の如き電子対受容体等であつて通常ルイス酸と呼ばれる酸のことである。それらは一価または、2価以上であつてもよい。

次に反応を行うにあたつての量的関係であるが、0,0-ジアルキルチオりん酸または、0,0-ジアルキルジチオりん酸1モルに対してプロトン酸は0.1～1.5モルであればよいが、その場合プロトン酸の単独使用のときは、一般に若干多く使用し大体0.5～1.5モルであり、特にそれ以上使

用しても差支えはない。また、塩化亜鉛の如き電子対受容体と併用して使用するときは、通常0.1～0.2モルが実際的で好ましい。一方他の酸として塩化亜鉛で代表される電子対受容体は前記有機りん酸1モルに対して0.1～1.3モル程度であればよく、其中0.5～1.0モルが実用的で好ましい。本発明の反応を行うに当り、温度範囲は常温から110℃程度まで可能であるが、好ましくは30～70℃で充分である。常温以下の場合は反応速度が遅くなるか、または進行しなくなつてくるからであり、一方、加温すれば反応は速やかに進行するが、有機りん酸の熱安定性から上記の如く目と境界がある。

反応時間は、触媒量およびその種類等によつて影響を受けるが、通常1乃至2時間で充分である。この反応は化学量論的な割合で充分行われるが、実際は前記有機りん酸が少過剰にある方が好ましい。次に本発明の反応は特に溶剤を使用しなくとも行われるが、操作上の点から適当な溶剤を用いる方がよい。溶剤としては本発明の反応に不活性

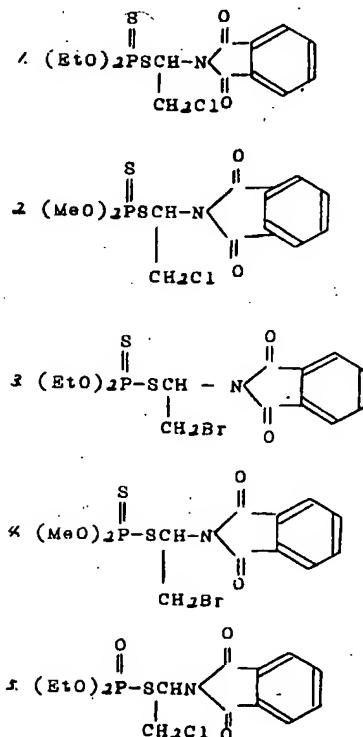
なものであれば、いずれも適用可能であり、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン、四塩化炭素、1,2-二塩化エタン、四塩化エチレン等があげられる。中でも前記一般式(I)で表わされる有機りん酸エステルの品質上からは、四塩化炭素、四塩化エチレン、1,2-二塩化エタンが好ましいが決定されるものではない。

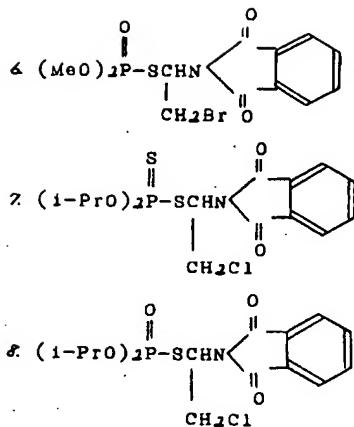
上記の如き条件で反応を行つたのちは、有機層部分を通常の操作で洗浄し、溶剤を回収することにより、目的物を得ることが出来る。

このように、本発明では、容易に調達出来る前記の化合物を出发原料とするものであり、かつその反応は比較的低温で容易に進行するため多くの場合、目的物の收率は従来に比して高く、しかも高純度の製品が得られる。

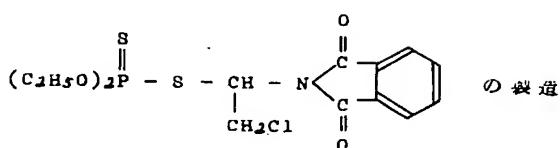
次に本発明を実施例をあげて説明する。

以下の実施例で得られる化合物を示せば次の通りである。





実施例 1

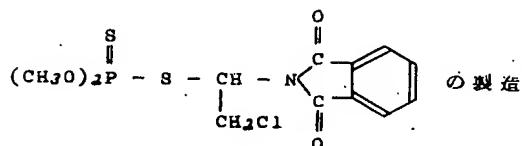


四塩化炭素 200 ml IC、0,0-ジエチルジチオ
磷酸 19.5 g、N-(1-アセトキシ、2-クロ
ロエチル)フタルイミド 26.7 g を加え、ほ
ぼ

特開昭48-163567(4)
溶解した後、攪拌しながら過硫酸 9.8 g を加え、
充分混合し、40°Cで4時間加温する。冷却後反
応物を、水、炭酸ソーダ水溶液、水で、順次洗浄
し、残存する、硫酸、過剰の0,0-ジエチルジ
チオ磷酸等を除去する。沈殿後、四塩化炭素を留
去し、残留物を冷却すると、淡黄色の固体0,0
-ジエチル、S-(1-フタルイミド-2-クロ
ロエチル)ホスホロジチオエート 37 g を得る。
このものの純分はガスクロマトグラフィー内標法
で93%であった。エタノールで再結晶すれば
点 66°C 元素分析値 P = 7.86% C1 = 9.01%
S = 16.10% の結果が得られた。

(計算値 P = 7.86% C1 = 9.00%
S = 16.28%)

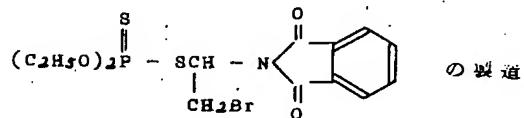
実施例 2



四塩化炭素 200 ml IC 0,0-ジメチルジチオ
磷酸 16.6 g、N-(1-アセトキシ、2-クロロ
エチル)フタルイミド 26.7 g を加え、ほ
ぼ溶解した後、攪拌しながら過硫酸 9.8 g を加え、充分
混合し、40°Cで4時間加温する。冷却後反応物
を、水、炭酸ソーダ水溶液、水で順次洗浄し、残
存する酸性成分を除去する。沈殿後、四塩化炭素
を留去すれば0,0-ジメチル S-(1-フタル
イミド-2-クロロエチル)ホスホロジチオエート
の黄色粘稠液 35 g を得る。溶剤で冷却すると薄
黄色の固体となる。ガスクロマトグラフィー内標法
で純分は 88.3%、ベンゼン-ヘキサン系で再
結晶すると白色の結晶。融点 76.7°C、元素分析
で P = 8.39% C1 = 9.67% S = 17.3% の結果
が得られた。

(計算値 P = 8.47% C1 = 9.69%
S = 17.53%)

実施例 3

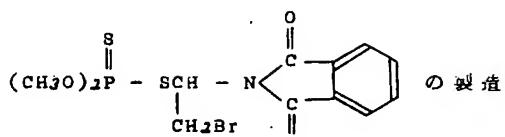


1,2-ジクロロエタン 200 ml IC 0,0-ジエ
チルジチオ磷酸 18.6 g、N-(1-アセトキシ
2-ブロモエチル)フタルイミド 31.2 g を加
え、攪拌混合し、無水塩化亜鉛 7 g、硫酸銅 1.0 g
を添加して後、混合物を 35~40°C 3 時間加
温し、反応を終了する。冷却後、反応物を分液ロ
ート IC 通し、塩酸、炭酸ソーダ、水の順に洗浄し
て、1,2-ジクロロエタンを留去すると黄褐色の
粗状固体 40 g を得る。

ベンゼン-ヘキサン系で再結晶すれば、淡褐色
結晶 34 g を得た。融点 73.2~74.6°C 元素分
析値は、P = 7.03% Br = 18.1%
S = 14.5% であり 0,0-ジエチル、S-(1
フタルイミド-2-ブロモエチル)ホスホロジチオ

エートの計算値 ($P = 7.07\%$ $B_r = 18.23\%$ $S = 14.63\%$) と一致した。

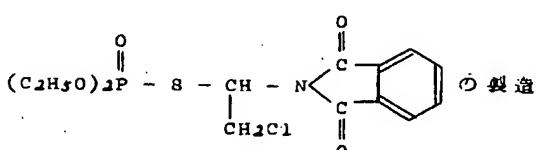
実施例 4



1, 2-ジクロロエタン 200 ml IC 0.0-ジメチルジチオ磷酸 1.8 g N-(1-アセトキシ-2-プロモエチル)フタルイミド 1.2 g を加え攪拌混合し、次いで濃硫酸 9.8 g を添加し良く攪拌混合しながら、35-40°C IC 3時間加温する。冷却後、水、炭酸ソーダ、水の順に洗浄し残存酸性成分を除去する。洗浄後、1, 2-ジクロロエタンを留去すると淡褐色油状な液体 3.6 g を得る。エタノールの少量を加えて溶剤で冷却すれば融点 9.5~10.0°C の結晶を得る。再びベンゼン-ヘキサン系で再結晶すると、融点 10.3°C の無色結晶、元素分析値は、 $P = 7.52\%$ $B_r =$

* $S = 15.21\%$ で、0.0-ジイソプロピル S-(1-フタルイミド-2-クロロエチル)ホスホジチオエートの計算値 ($P = 7.34\%$ $C_1 = 8.40\%$ $S = 15.20\%$) と一致した。

実施例 5

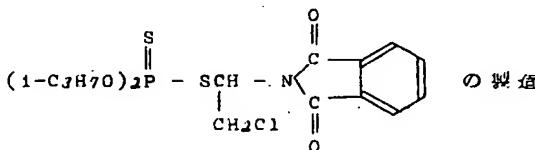


四塩化炭素 200 ml IC 0.0-ジエチルチオ磷酸 1.9 g, N-(1-アセトキシ-2-クロロエチル)フタルイミド 2.7 g を加え攪拌混合し、次いで濃硫酸 10 g を添加し、良く攪拌しながら、45°C IC 4時間加温する。冷却後、水、炭酸ソーダ、水の順に洗浄し酸性成分を除去した後、四塩化炭素を留去すると、淡褐色油状の液体 0.0-ジエチル S-(1-フタルイミド-2-クロロエチル)ホスホジチオエート 3.65 g を得る。アルミナのカラムクロマトグラフィーで精製し、元素分析した結果、 $P = 7.40\%$ $C_1 = 8.35\%$

特開昭48-103567(5)

19.10% $S = 15.55\%$ であり 0.0-ジメチル S-(1-フタルイミド-2-プロモエチル)ホスホジチオエートの計算値 ($P = 7.55\%$ $B_r = 19.30\%$ $S = 15.63\%$) と一致した。

実施例 6



テトラクロロエレン 250 ml IC 0.0-ジイソプロピルビリジチオ磷酸 21.4 g, N-(1-アセトキシ-2-クロロエチル)フタルイミド 2.7 g を加え攪拌混合し、濃硫酸 12 g を添加し、混合物を攪拌しながら 50°C で 5時間加温して、反応を元栓させる。冷却後、水、2%苛性ソーダ、及び水の順に洗浄した後テトラクロロエレンを減圧留去すれば、淡褐色油状の液体 3.4 g を得た。アルミナのカラムクロマトグラフィーで精製し、元素分析した結果、 $P = 7.40\%$ $C_1 = 8.35\%$

し、元素分析値は計算値と一致した。

分析値 $P = 8.15\%$ $C_1 = 9.42\%$

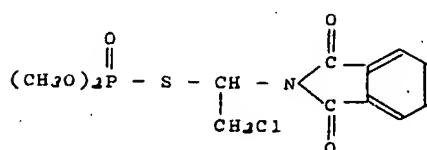
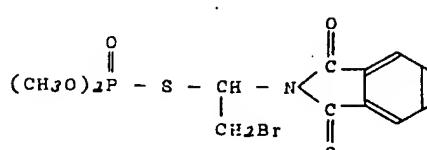
$S = 8.36\%$

計算値 $P = 8.20\%$ $C_1 = 9.39\%$

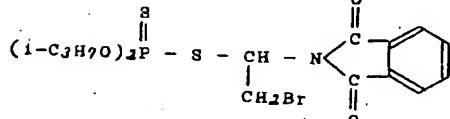
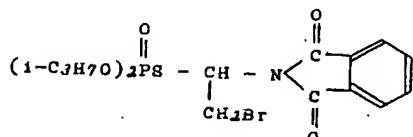
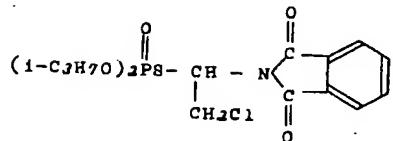
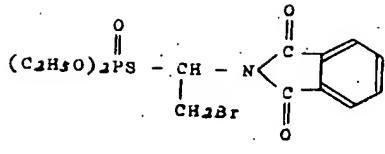
$S = 8.49\%$

実施例 7

実施例 6 と同様な方法で、次の化合物が得られることを確認した。



本件



5.添附書類の目録

(1)明細書 1通
 (2)図面 1通
 (3)委任状 1通
 (4)願書副本 1通

6.前記以外の発明者、代理人

(1)発明者

住所 千葉県船橋市高根台町2丁目1番2号

氏名 奈部川 修吉

住所 東京都江戸川区小松川1-10

氏名 高田 正郎

(2)代理人

住所 東京都港区西新橋1丁目2番9号
三井物産館内

氏名 本間 良之

同所 朝内 忠夫

同所 八木田 茂

同所 浜野 孝雄

同所 森田 哲二